



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 37 876 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 12 P 5/02
C 02 F 11/04
C 07 C 9/04

⑲ Aktenzeichen: 199 37 876.2
⑳ Anmeldetag: 17. 8. 1999
㉓ Offenlegungstag: 1. 3. 2001

DE 199 37 876 A 1

⑦① Anmelder:
Heinemann, Uwe, 74564 Crailsheim, DE

⑦④ Vertreter:
Hansmann und Kollegen, 81369 München

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 196 13 397 A1
DE 42 12 196 A1
DE 40 00 834 A1
DE 38 43 789 A1
DE 38 36 603 A1
Chemical Abstr. Vol. 115, Nr. 165737,
Chemical Abstr. Vol. 116, Nr. 87650,
Chemical Abstr. Vol. 108, Nr. 97861;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur biologischen Umsetzung von organischen Stoffen zu Methangas

⑤⑦ Das Verfahren dient zur biologischen Umsetzung organischer Stoffe in wässrigem Milieu zu Methangas. Das Verfahren besteht aus den Teilschritten aerob/anaerob gesteuerte Hydrolyse, Methanogenese und mehrstufiger Membranfiltration zur Rückhaltung von Biomasse und gelösten und ungelösten organischen Verbindungen.

In der Hydrolysestufe wird durch Einblasen von Gasen (z. B. Luft) das Redoxpotential und der pH-Wert soweit beeinflusst, daß die Milieubedingungen zugunsten säurebildender Bakterien verschoben werden.

In der Methanisierungsstufe wird durch die Regelung des Zuflusses aus der Hydrolyse die Methangasbildung beeinflusst. Die Regelung des Zuflusses erfolgt durch die Parameter: pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur, Methangehalt und Gasfluß.

Im Auslauf des Methanreaktors werden Methanbakterien kontinuierlich abfiltriert und das aufkonzentrierte Filtrat in den Methanreaktor zurückgeführt.

Aus den Reaktoren werden organische Bestandteile abgetrennt und als Konzentrat dem Prozess wieder zugeführt. Durch diesen Verfahrensschritt ist die hydraulische Verweilzeit von der Verweilzeit der organischen Verbindungen entkoppelt. Enthaltene organische Verbindungen reichern sich im Bioreaktor an und werden dadurch schneller umgesetzt.

Das Ergebnis: Das Substratangebot der Methanbakterien erhöht sich, die Wachstumsrate der Bakterien steigt und mit der Wachstumsrate die Umsatzrate für organische Substanzen zu Methan.

DE 199 37 876 A 1

Beschreibung

Das Verfahren gehört zum Fachgebiet biologische Produktionsverfahren.

Im ersten Verfahrensschritt werden durch fakultative Anaerobier organische Stoffe hydrolysiert und versäuert. Komplexe organische Verbindungen werden hier zu Fettsäuren, Alkoholen, Kohlendioxid, Wasserstoff und Ammoniak/Nitrat abgebaut.

Die Hydrolyse hochmolekularer Verbindungen zu sauerstoffhaltigen Verbindungen wie niedermolekularen Fettsäuren und Alkoholen wird unterstützt durch geregeltes, diskontinuierliches Einblasen von Gasen wie z. B. Luft oder CO₂. Durch das zeitweilige Einblasen von Luft und CO₂ werden das Redoxpotential und der pH-Wert im Hydrolysebehälter in einem Bereich gehalten, der das Wachstum von Säurebildnern selektiert.

In dem zweiten Verfahrensschritt werden in einem Anaerobreaktor mit Hilfe acetogener Bakterien und Methanbakterien die Zwischenprodukte aus der Hydrolyse weiter zu Essigsäure, Methan und Kohlendioxid abgebaut.

Durch die Aufteilung der Abbaukette, die Biomasserrückhaltung durch einen Filter und durch die Rückhaltung organischer Komponenten mittels semipermeabler Membranen wird sowohl die Umsatzleistung, als auch die Raum-Zeit-ausbeute der Anlage gegenüber herkömmlichen Verfahren deutlich erhöht.

Die Verweilzeit organischer Komponenten in den Reaktoren wird durch die Rückhaltung mittels Membranfiltern entkoppelt. Die Verweilzeit der zurückgehaltenen Komponenten kann dadurch mehrere Tage betragen, während die hydraulische Verweilzeit nur einige Stunden betragen kann. Da die Verweilzeit von Biomasse und Substrat gegenüber der hydraulischen Verweilzeit erhöht wird, besteht eine bessere Adaption der Bakterien an evtl. schwer umsetzbaren Verbindungen.

Der Filter im Auslauf des Anaerobreaktors trennt Methanbakterien ab und hält sie im System zurück. Dieser Filter ermöglicht es, die empfindlichen Methanbakterien ohne Schädigung im Methanreaktor zurückzuhalten.

Durch eine anschließende Membranfiltration wird das Wasser von feinsten Feststoffpartikeln und gelösten Biopolymeren gereinigt. Diese aufwendige Filtration ist erforderlich, um in dem nachfolgenden Verfahrensschritt der Umkehrosmose ein Verschmutzen der Filterschichten zu vermeiden. Das Konzentrat aus der Membranfiltration und aus der Umkehrosmose wird wieder dem Anaerobreaktor zugeführt.

Stand der Technik

Nach dem derzeitigen Stand der Technik werden beim biologischen Umsetzen von organischen Stoffen zu Methan gas nur anaerobe Verfahren eingesetzt, die ohne selektive Rückführung nicht umgesetzter Bestandteile arbeiten. Derzeitige zweistufige Verfahren arbeiten als Kaskade. Die Milieubedingungen für die an der Abbaukette der organischen Stoffe beteiligten Mikroorganismen können mit solchen Verfahren nicht gezielt auf die einzelnen Gruppen von Organismen angepaßt werden. Eine wesentliche Steigerung der Abbauleistung ist daher nicht möglich.

Zur Zeit angewandte zweistufige Verfahren arbeiten ohne gesteuerte Hydrolyse. D. h. der pH-Wert und das Redoxpotential stellen sich nach Art und zugegebener Menge der Substrate ein. Die Folgen sind: hohe Ammoniak-Konzentrationen, Bildung von Propionsäure, hohe H₂S-Konzentrationen oder schon in der Hydrolysestufe einsetzende Methanbildung. All diese Faktoren bewirken eine Hemmung der

Methanogenese und damit verbundene relativ geringe Abbauraten.

Biomasserrückhaltung wird nach den Verfahren der Sedimentation oder dem Festbettverfahren betrieben. Beide Verfahren haben entscheidende Nachteile bezüglich der Effektivität und der Betriebssicherheit. Bei der Umsetzung feststoffhaltiger Wässer oder Schlämmen treten bei der Biomasserrückhaltung durch Sedimentation immer wieder Betriebsstörungen auf.

Eine Kombination von anaerober Verfahrensweise und Membrantechnik zur Rückhaltung gelöster organischer Verbindungen und der damit verbundenen hohen Reinheit des Ablaufwassers sind bisher nicht angewandt worden.

Eine gezielte zweistufige Betriebsweise aus Hydrolyse ungelöster organischer Verbindungen zu löslichen organischen Verbindungen in der ersten Stufe und der anschließende Umsatz der gelösten Verbindungen zu Methan in der zweiten Stufe läuft mit einer selektiven Trennung auf wesentlich höherem Umsatzniveau ab.

Grundlagen der Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik

Da der biologische Abbau durch Enzyme katalysiert wird, ist die Abbaugeschwindigkeit proportional zur Konzentration der sich bildenden Enzym-Substrat-Komplexe bzw. der Biomasse. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ist aber nicht nur von der Konzentration der Biomasse, sondern auch von der Konzentration der Substrate und den Reaktionsbedingungen wie z. B. pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential abhängig.

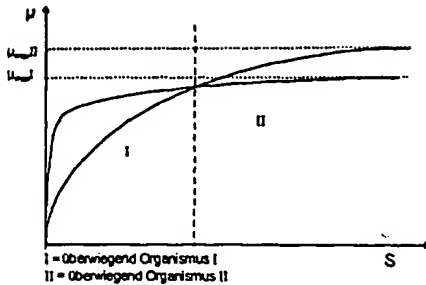
Wird die Wachstumsrate in Abhängigkeit zur Substratkonzentration dargestellt, ergibt sich eine nichtlineare Abhängigkeit, bei der das Wachstum mit der Substratkonzentration abnimmt.

In einem kontinuierlich betriebenen Bioreaktor stellt sich daher ein dynamisches Gleichgewicht aus Biomasse und Substratkonzentration ein.

Da verschiedene Organismen mit unterschiedlichen Wachstumsraten an der Abbaukette beteiligt sind, stellt sich je nach Zulaufmenge und Konzentration eine andere Populationsverteilung der Mikroorganismen ein. Der am langsamsten wachsende Organismus regelt dabei die Umsatzgeschwindigkeit vom Substrat zum Produkt.

Das ist z. B. bei einstufigen anaeroben Anlagen der Fall. Da Methanbakterien den kleinsten Toleranzbereich in Bezug auf pH-Wert, Redoxpotential und Temperatur besitzen, wird die Anlage auf die Milieubedingungen der Methanbakterien eingestellt. Die Bakterien, die am Anfang der Abbaukette stehen, arbeiten daher unter für sie ungünstigen Bedingungen und deshalb entsprechend langsam. Damit werden auch die Methanbakterien mit nur wenig Substrat versorgt.

Der stabile Bereich für ein solches Verfahren ist stark eingegrenzt. Wird kurzzeitig eine zu große Menge schnell versäuerbaren organischen Materials zugegeben, reichern sich organische Säuren an. Der dadurch sinkende pH-Wert begünstigt das Wachstum der Säurebildner, so daß noch mehr versäuerbares Material abgebaut wird. Der pH-Wert sinkt weiter, wodurch die Methanbakterien geschädigt werden. Der Prozeß kippt um. Dieses Verhalten kann bei einem zweistufigen Prozeß mit getrennter Hydrolyse und Methanbildung unterdrückt werden. Durch Variation der Parameter Zulaufmenge, Zulaufkonzentration b. z. w. Rückverdünnung selektiver Rückführung können in den einzelnen Behältern einer anaeroben Anlage bestimmte Organismen begünstigt und dadurch die Abbaugeschwindigkeit der Substrate gesteuert werden.



Wird der Zufluß bei einstufigen Anlagen so geregelt, daß die Substratkonzentration im Bereich I der nebenstehenden Abbildung liegt, begünstigt man Organismus I, der in diesem Bereich eine höhere Wachstumsrate als Organismus II besitzt. Demzufolge wird das von Organismus I verwertete Substrat zu höheren Anteilen abgebaut. Laufen alle Reaktionen in nur einem Kessel ab, so gibt es nur einen optimalen Betriebspunkt, der auf dem Schnittpunkt der Wachstumskurven liegt.

Organismen passen sich natürlicherweise verschiedenen Lebensräumen an (z. B. aerobe und anaerobe Zonen in einem Gewässer). In einstufigen Anlagen können nur Milieubedingungen eingestellt werden, die einen Kompromiß darstellen.

Die Konzentrationen der Substrate verhalten sich in kontinuierlich gefahrenen Bioreaktoren in Abhängigkeit vom Durchfluß, Zulaufkonzentration, Wachstumsrate und Populationsdichte nach dem dargestellten Gleichgewicht.

Soll die Substratkonzentration im Ablauf verringert werden, so muß die Verweilzeit erhöht werden. In gleichem Maße verringert sich die Wachstumsrate der Mikroorganismen. Damit ist bei gleichem Durchsatz ein größeres Reaktorvolumen nötig. Kleinere Reaktorvolumina lassen sich nur durch höhere Biomassekonzentration im Reaktor realisieren.

Zur Erhöhung der Biomasse muß verhindert werden, daß diese bei hohen Durchsätzen aus dem Reaktor ausgewaschen wird. Dies kann durch verschiedene Verfahren erreicht werden.

- Pelletisierung und Sedimentation
- Immobilisierung
- Filtration

Sedimentationstechniken scheiden bei Verfahren mit starker Gasbildung aus, da ein Teil der Bakterienmasse mit den Gasblasen flüht und deshalb eine Abtrennung nur sehr unvollständig möglich ist.

Die Immobilisierung beansprucht zusätzlichen Reaktorraum für Aufwuchsmaterialien. Außerdem neigen z. B. Festbettreaktoren bei feststoffhaltigen Substraten zur Verstopfung.

Zur Abtrennung der Biomasse für das hier beschriebene Verfahren wird ein Filter verwendet, bei dem ein Verstopfen durch entsprechende Strömungsführung vermieden wird.

Zur Erhöhung der Leistung einer anaeroben Anlage ist aber nicht nur eine hohe Biomasse notwendig, sondern auch eine hohe Substratkonzentration im Reaktor. Damit erhöhen sich jedoch bei einer herkömmlichen Anlage die Ablaufwerte.

Eine Membranfiltration kann lösliche organische Stoffe zurückhalten. Die hydraulische Verweilzeit wird von der Verweilzeit organischer Stoffe in der Kulturflüssigkeit entkoppelt. Dieses Verfahren erfordert nicht nur relativ wenig Platz, sondern spart auch Kosten durch Verringerung der Behältervolumina bei wesentlich höherer Reinigungslei-

stung.

Durch Rückhaltesysteme verlagert sich der stabile Betriebspunkt eines solchen Systems. Dieser Punkt kann durch Zustandsgleichungen beschrieben werden.

- 5 Aus den Parametern Biomasse, Substratkonzentration, Zulaufkonzentration, Durchsatz Abbaurate und Rückhalterate lassen sich drei stationäre Zustandsgleichungen aufstellen, deren Schnittpunkt den stabilen Betriebspunkt des Systems beschreibt. Änderungen der Betriebsparameter bewirken Änderungen der Zustandsgleichungen und damit eine Verlagerung des Betriebspunktes.

Eine Verringerung der Zulaufkonzentration verschiebt den stationären Punkt zu einer niedrigeren Wachstumsrate.

- 15 Bei Veränderungen der Verdünnungsrate weicht das System aus, indem sich der stationäre Punkt entlang einer Kurve bewegt, die asymptotisch auf die X-Achse zuläuft. Die Zustandsgleichung für die spezifische Abbaurate der Organismen kann durch die Milieubedingungen wie etwa den pH-Wert verändert werden.

- 20 Der Betriebspunkt muß bei hoher Abbaurate und niedriger Auslaufkonzentration liegen. Forderungen, die sich bei herkömmlicher Betriebsführung gegenseitig ausschließen. Eine Leistungssteigerung über die natürliche Regelung hinaus kann daher nur erreicht werden, wenn die unterschiedlichen spezifischen Abbauraten, Wachstumsraten und Verdünnungsraten der am Abbau komplexer Substrate beteiligten Mischkulturen durch eine Aufspaltung der Reaktions-
- 25 schritte beeinflusst, die Durchflußrate von der Auswaschraten entkoppelt und das ganze Verfahren durch eine gezielte Regelung beeinflusst werden kann.

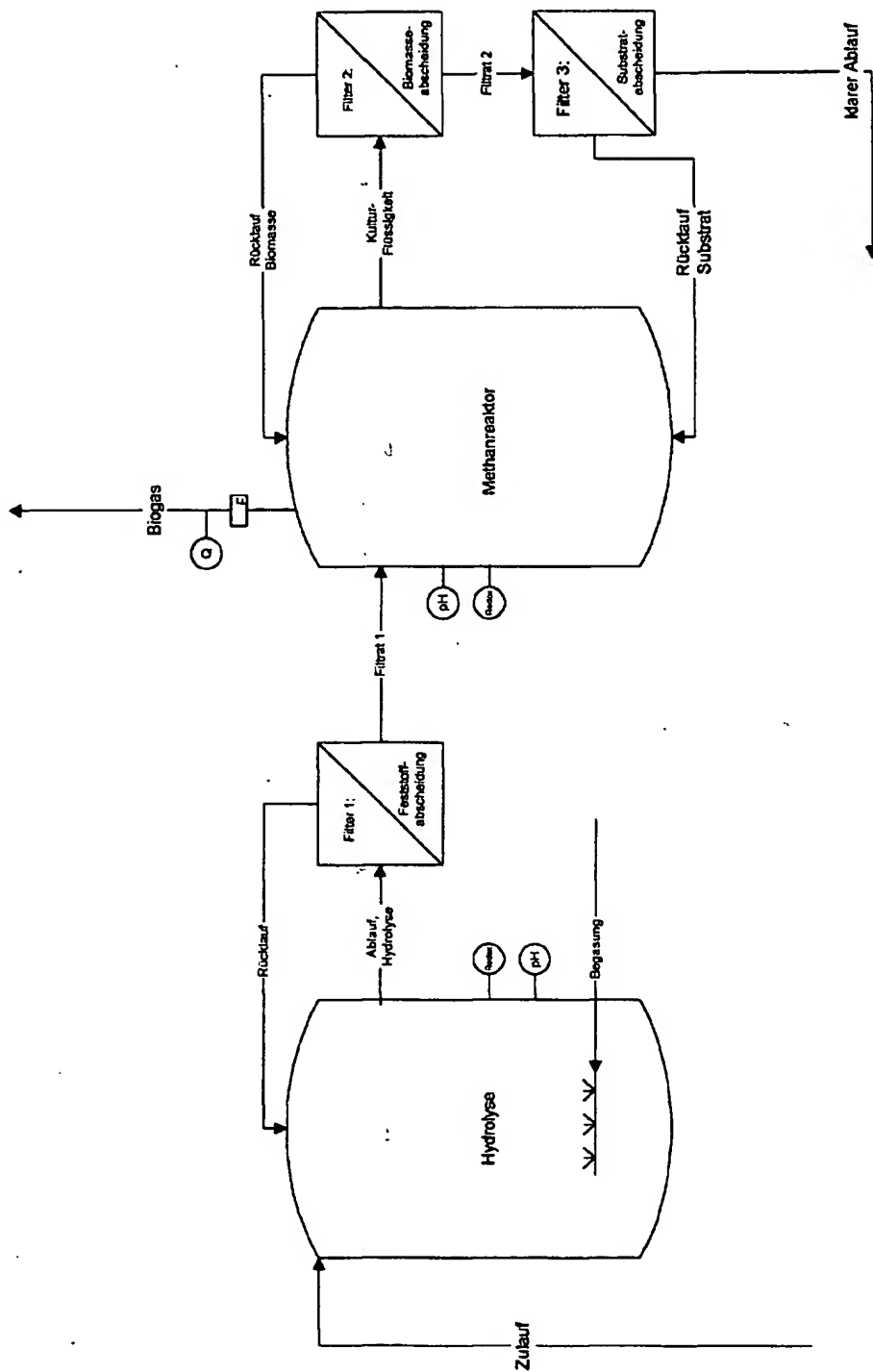
Anwendungsgebiete

- 35 Verfahren und Anlage zur Umsetzung von organischen Abfällen und Abwässern zu Methangas bei gleichzeitiger Reinigung und Rückgewinnung des Wassers als Brauchwasser. Das Verfahren eignet sich besonders für Abwässer aus der Lebensmittelindustrie wie z. B. Brauereien, Brennerien, Schokoladen- und Getränkefabriken sowie zum weitestgehenden Abbau von Klärschlamm oder Biomüll.

Patentansprüche

1. Die wesentlichen Verbesserungen des dargestellten Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik sind:
- 1) Rückhaltung nicht umgesetzten Substrates durch Membranfilter.
 - 2) Rückhaltung der Biomasse durch kontinuierlich arbeitende Filter.
 - 3) Aufteilung des Abbaus von organischen Substanzen in mehrere biologische Stufen.
 - 4) Steuerung der ersten Stufe durch Begasung.
 - 5) Ausschleusung von nicht abbaubaren Feststoffen vor dem Methanreaktor.
 - 6) Steuerung der zweiten Stufe durch Regelung des Durchflusses
 - 7) Abtrennung und Rückführung gelöster organischer Verbindungen nach dem Methanreaktor durch Membranfiltration.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



Beschreibung	
Fließbild:	
Verfahren zur biologischen	
Umsetzung organischer Stoffe	
zu Methan	
ERSTELLT VON	DIPL.-ING. U. HEINEMANN
DATUM	13.08.98